

XP-002239102

AN - 1983-10593K [05]  
A - [001] 013 034 039 04- 040 055 056 074 075 076 077 081 085 086 104 105  
116 143 155 157 226 231 27& 28& 305 308 336 339 341 364 365 37- 393  
473 51& 512 531 541 543 575 583 589 59& 604 608 656 688 720  
AP - JP19810089703 19810612  
CPY - DNIN  
DC - A14 A21 A82 G02  
FS - CPI  
IC - C08G59/34 ; C08L67/00 ; C09D3/64 ; C09D5/00  
KS - 0037 0218 0219 0231 0306 0307 0404 0405 0411 0412 0418 0419 0493 0495  
0496 0497 0500 0502 0503 0504 0605 0607 0608 0609 0621 0622 1282 1288  
1410 1411 1417 1418 1431 1432 1630 1632 1633 1634 2020 2208 2211 2281  
2285 2321 2541 2557 2585 2605 2667 3046 3048 3049 3050 3053 3055 3056  
3057 3152 3292  
MC - A04-F01 A05-A04 A05-D02E A05-E01 A07-A04C A07-A04D A12-B01 A12-S09  
G02-A02C G02-A02C1 G02-A02D G02-A02E  
PA - (DNIN ) DAINIPPON INK & CHEM KK  
PN - JP57205458 A 19821216 DW198305 005pp  
- JP61021573B B 19860528 DW198625 000pp  
PR - JP19810089703 19810612  
XA - C1983-010374  
XIC - C08G-059/34 ; C08L-067/00 ; C09D-003/64 ; C09D-005/00  
AB - J57205458 Compsn. contains 60-96 pts.wt. of (A) a polyester having an  
acid value of 20-200 mg KOH/g , a softening pt. of 80-150 deg.C and a  
number average molecular wt. of 1000-10,000 and 3-40 pts.wt. of (B)  
glycidyl gp.-contg. acryl polymer having a number average molecular  
wt. of 300-5000 formed from 20-100 pts.wt. of glycidyl (meth)acrylate  
and/or beta-methylglycidyl (meth)acrylate, 0-80 wt.% of other vinyl  
monomers and 1-20 pts. wt. of (C) carboxyl gp.-contg. vinyl polymer  
having an acid value of 10-200 mg KOH/g and a number average molecule  
wt. of 300-10000.  
- The compsn. forms paint film having excellent physical and  
weatherproof properties. (A) and (B) have excellent mutual solubility.  
(C) is prepd. by copolymerising carboxyl gp.-contg. monomers (e.g.  
(meth)acrylic acid, maleic acid, itaconic acid) and other vinyl  
monomers (e.g. alkyl (meth)acrylate, styrene, acrylamide). The compsn.  
may contain pigment, filler, fluidity controller, catalyst, etc.  
IW - POWDER PAINT RESIN COMPOSITION CONTAIN POLYESTER GLYCIDYL GROUP  
CONTAIN ACRYL POLYMER CARBOXYL GROUP CONTAIN POLYVINYL POLYMER  
IKW - POWDER PAINT RESIN COMPOSITION CONTAIN POLYESTER GLYCIDYL GROUP  
CONTAIN ACRYL POLYMER CARBOXYL GROUP CONTAIN POLYVINYL POLYMER  
NC - 001  
OPD - 1981-06-12  
ORD - 1982-12-16  
PAW - (DNIN ) DAINIPPON INK & CHEM KK  
TI - Powder paint resin compsn. - contg. polyester, glycidyl gp.-contg.  
acryl polymer and carboxyl gp.-contg. vinyl polymer

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—205458

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和57年(1982)12月16日

C 09 D 5/00

1 0 1

6779—4 J

3/64

// C 08 G 59/34

6958—4 J

59/42

6958—4 J

C 08 L 67/00

6505—4 J

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 粉体塗料用樹脂組成物

泉大津市条南町 4—17

⑰ 特 願 昭56—89703

⑰ 発 明 者 有元舜治

⑱ 出 願 昭56(1981) 6 月12日

泉大津市東助松町 2—5—12

⑲ 発 明 者 東海林章夫

⑱ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社

岸和田市天神山町 2—20—10

東京都板橋区坂下 3 丁目35番58  
号

⑲ 発 明 者 石川昇

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

粉体塗料用樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

(A) 濃度 20～200 mg KOH/g、軟化点 80～150℃お

よび数平均分子量 1000～10,000なるポリエステル

を 60～96 重量部と、

(B) グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、

 $\beta$ -メチルグリシジルアクリレートおよび $\beta$ -メチルグリ

シジルメタクリレートなる群から選ばれる 1 以上の化合物

20～100 重量%と、その他のビニル単量体 0～80 重

量%とから得られる数平均分子量 300～5,000なるグ

リシジル基含有アクリル系重合物を 3～40 重量部、およ

び

(C) 濃度 10～200 mg HOH/g および数平均分子量 300

～10,000なるカルボキシル基含有ビニル系重合物を 1  
～20 重量部

となる割合で含んで成る粉体塗料用樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は新規にして有用な粉体塗料用樹脂組成物に関するものであり、ポリエステルとグリシジル基含有アクリル系重合物とカルボキシル基含有ビニル系重合物とを含めて成る樹脂組成物に関するものである。

ところで、ポリエステル樹脂とアクリル樹脂とを組み合わせた形で粉体塗料となしたものは、十分な物性および外観を示さず、実用化可能なものが見出されていないというのが現状である。

しかるに、本発明者らはこうした欠点を改善すべく鋭意研究した結果、ここに( $\beta$ -メチル)グリシジル(メタ)アクリレートが存在させて得られる特定の分子量をもつた

重合物、カルボキシル基含有ビニル系重合物および特定のポリエステル樹脂を用いるときは、相溶性は勿論のこと、得られる塗膜の物性にしても耐候性などにすぐれるという粉体塗料用樹脂組成物を見出すに及んで、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は

- (A) 酸価が20～200mgKOH/gで、軟化点が80～150℃で、かつ、数平均分子量が1000～10000であるポリエステルを60～96重量部（以下、これを部と略す。）と、
- (B) グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 $\beta$ -メチルグリシジルアクリレートおよび $\beta$ -メチルグリシジルメタクリレートなる群から選ばれた1以上の化合物20～100重量%と、その他のビニル単量体0～80重量%とから得られる数平均分子重300～5000

制限はなく、周知慣用の方法がそのまま適用されるし、またその酸成分およびアルコール成分にしても、共に周知慣用の二塩基酸および三塩基以上の多塩基酸が、そして二価アルコールおよび三価以上の多価アルコールが使用できる。

したがって、酸成分およびアルコール成分としてそれぞれ代表的なもののみを挙げるに止めれば、まず酸成分としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、メチルテレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸およびそれらの無水物；あるいはアジピン酸、セバシン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸およびそれらの無水物などであり、他方、アルコール成分としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチル

## 特開昭57-205458 (2)

なる重合物を3～40重量部と、

- (C) 酸価10～200mgKOH/gで、かつ、数平均分子重300～10000であるカルボキシル基含有ビニル系重合物を1～20重量部

となる割合で含んで成る粉体塗料用樹脂組成物を提供するものである。

ここにおいて、まず本発明組成物の第一成分である上部ポリエステル(A)とは、それぞれ酸価が20～200mgKOH/g、好ましくは30～70mgKOH/gで、軟化点が80～150℃、好ましくは100～130℃で、かつ、数平均分子量が1000～10000、好ましくは2000～5000である範囲内のものを指称するものであり、かかる範囲内のものである限り、分岐構造のものでも、線状構造のものでもよい。

そして、かかるポリエステル(A)の製造法については特に

グリコール、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物もしくはプロピレンオキサイド付加物、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールおよび2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオールなどであり、さらにモノエポキシ化合物もこのグリコール成分の一つとして使用できる。

次に、本発明組成物の第二成分である、必須の反応成分として( $\beta$ -メチル)グリシジル(メタ)アクリレートを存在させて得られる上記の重合物(B)は、数平均分子重が300～5000、好ましくは500～3000、特に好ましくは1000～2500の範囲にあるものであり、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 $\beta$ -メチルグリシジルアクリレートおよび $\beta$ -メチルグリシジルメタクリレートから選ばれた1以上の( $\beta$ -メチル)グ

## 特開昭57-205458 (3)

リジル(メタ)アクリレートと20~100重量%、好ましくは40~80重量%、およびその他のビニル単量体0~80重量%、好ましくは20~60重量%等に好ましくは40~65重量%から得られるものである。

かかる重合物の分子量が300よりも低いと得られる塗膜の機械的強度が不十分となり、また塗膜の焼付時に発煙するようになるし、逆に、5000を越えると得られる塗膜の鮮映性ないしは平滑性が劣るのみならず、樹脂間の相溶性も悪くなり、架橋反応が十分に進行しえなくなつて塗膜の強度も劣ることになるので、いずれの場合にも不適当である。

また、(β-メチル)グリシジル(メタ)アクリレートと20重量%よりも少ない場合には、ポリエステル(A)との相溶性が悪くなり、しかもこのポリエステル(A)との反応が不十分となるために、良好な硬化塗膜を与えることが

のうち50重量%以上、とくに70重量%以上となるように使用するのが好ましい。

これ以外にも該グリシジル(メタ)アクリレートと共重合しうるものであれば、いずれも使用することができることは勿論である。

当該重合物(B)の製造法については特に制限はなく、周知慣用の方法がそのまま適用できるが、重合反応後において脱溶剤せしめることにより分子量の調整ないしは調節ができるなどの利点が期待できるので、就中、この溶液重合法が推奨される。

そして、本発明組成物の第三成分である前記カルボキシル基含有ビニル系重合物(C)とは酸価が10~200mgKOH/g、好ましくは15~150mgKOH/gで、かつ、数平均分子量が300~10,000、好ましくは2,000~5,000なる範囲のものであつて、次に記述する如きカルボキシル

できない。

かかる(β-メチル)グリシジル(メタ)アクリレートとしては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、β-メチルグリシジルアクリレートおよびβ-メチルグリシジルメタクリレートであるが、就中、β-メチルグリシジルメタクリレートの単独あるいはこれとグリシジルメタクリレートとの併用が好ましい。

そして、この(β-メチル)グリシジル(メタ)アクリレートに対し、その共重合成分として使用してもよいビニル単量体としてはスチレン、(メタ)アクリル酸エステル、フマル酸ジエステル、アクリロニトリル、アクリルアミドなどが代表的なものであるが、とくに、この(メタ)アクリル酸エステルの中で、メチルメタクリレートおよびセロソルブメタクリレートはポリエステル(A)との相溶性にすぐれるために好ましく、この両者の単量体は当該共重合成分

若含有単量体とその他のビニル系単量体とを共重合させて得られるものであるが、このうち上記カルボキシル基含有単量体として代表的なものを示せばアクリル酸、メタクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸またはイタコン酸などがあり、その他のビニル系単量体として代表的なものにはアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸エステル、スチレン、ビニルトルエン、アクリルアミドまたはアクリロニトリルなどがある。

本発明の樹脂組成物は、前記したそれぞれポリエステル(A)と重合物(B)とカルボキシル基含有ビニル系重合物(C)とを含んで成るものであり、これら各成分の使用比率は60~96部と3~40部と1~20部との割合、好ましくは60~85部と10~30部と3~15部という割合である。

かくして得られる本発明組成物は顔料あるいはその他の

充填剤、2-エチルヘキシルアクリレート重合体またはシリコンの如き流動調整剤を、場合によつてはアミン、イミダゾールまたは金属石鹸の如き各種触媒あるいはその他の添加剤などを配合し、次いで押出機などを用いて混練したのち、粉砕せしめて粉体塗料となす。

粉体塗料の塗装法としては静電塗装あるいは流動浸漬法などの公知の方法が採用できる。

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、部はすべて重量部を意味するものとする。

#### 合成例 1

ネオペンチルグリコール 2.049部、  
ジメチルテレフタレート 1.911部および  
酢酸亜鉛 1.1部

からなる混合物を、生成するメタノールを系外に除去しながら、徐々に210℃まで昇温したのち、

がら、徐々に210℃まで昇温したのち、

イソフタル酸 1.570部および  
ジブチルチンオキサライド 2部

を追加して、10時間を要して240℃まで昇温し、さらに同温度で反応を続けて、酸価25、軟化点105℃および数平均分子量3700なるポリエステルを得た。以下、これを「ポリエステル(A-2)」と略記する。

#### 合成例 3

β-メチルグリシジルメタクリレート 10部、  
グリシジルメタクリレート 40部、  
メチルメタクリレート 50部、  
n-ブチルパーベンゾエート 1部および  
クメンハイドロパーオキサライド 0.5部

なる混合物を、加圧下の150℃のキシレン100部に滴下して重合させたのち、キシレンを除去した処、数平均分子

#### 特開昭57-205458 (4)

アジピン酸 67部、  
テレフタル酸 1375部および  
ジメチルチンオキサライド 15部

を追加して、10時間を要して240℃まで昇温した。

その後、反応物を180℃に降温して

無水トリメリット酸 330部

を加えて、酸価35、軟化点126℃および数平均分子量3000なるポリエステルを得た。以下、これを「ポリエステル(A-1)」と略記する。

#### 合成例 2

ネオペンチルグリコール 951部、  
エチレングリコール 566部、  
ジメチルテレフタレート 1836部および  
酢酸亜鉛 18部

からなる混合物を、生成するメタノールを系外に除去しながら、徐々に210℃まで昇温したのち、

子量1500なる重合物が得られた。以下、これを「重合物(B-1)」と略記する。

#### 合成例 4

β-メチルグリシジルメタクリレート 20部、  
グリシジルメタクリレート 30部、  
セロソルブメタクリレート 50部および  
n-ブチルパーベンゾエート 2部

なる混合物を、155℃のキシレン100部に滴下して重合させたのち、キシレンを除去した処、数平均分子量1300なる重合物が得られた。以下、これを「重合物(B-2)」と略記する。

#### 合成例 5

メタクリル酸 15部、  
スチレン 60部、  
n-ブチルアクリレート 25部、

特開昭57-205458 (6)

1-ブチルパーベンゾエート 1部および

クメンハイドロパーオキシド 0.5 #

を用いた以外は、合成例4と同様にして数平均分子量

1700および酸価95なる重合物を得た。以下、これを

「重合物(C-1)」と略記する。

## 合成例 6

アクリル酸 10部、

イソブチルメタクリレート 50 #、

エチルメタクリレート 40 #、

1-ブチルパーベンゾエート 1.5 #および

クメンハイドロパーオキシド 0.5 #

を用いた以外は、合成例4と同様にして数平均分子量

2000および酸価75なる重合物を得た。以下、これを

「重合物(C-2)」と略記する。

## 実施例 1

合成例1で得られたポリエステル(A-1)の70部と

合成例3で得られた重合物(B-1)の20部と合成例5

で得られた重合物(C-1)の10部とに、さらに酸化チ

タン50部および「アクロナール4F」(西ドイツ国バイ

エル社製流動調整剤)1部を加えてこれを混合したのち、

押出機で混練して冷却後、粉砕して粉体塗料を得た。

次いで、この塗料を軟銅板に塗布せしめたのち、180

℃で20分間焼付て塗膜を得た。

## 実施例 2

ポリエステル(A-1)の使用量を75部に変更し、重

合物(B-1)に替えるに20部の重合物(B-2)およ

び重合物(C-1)に替えるに5部の重合物(C-2)を

使用した以外は、実施例1と同様にして塗膜を得た。

## 実施例 3

合成例1で得られたポリエステル(A-1)70部、合

成例3で得られた重合物(B-1)20部、合成例5で得

られた重合物(C-1)10部、カーボンブラック1部、

硫酸バリウム10部および「アクロナール4F」1部を加

えた以外は、実施例1と同様にして塗膜を得た。

各実施例において得られた塗膜の性能を第1表にまとめ

て示すが、いずれも外観、機械的強度および耐候性にすぐ

れるものであつた。

第 1 表

	実施例1	実施例2	実施例3
平滑性	良 好		
光 沢	86	85	88
エリクセン(%)	> 7		
耐衝撃性	500g × 50cm		
耐 候 性 (サンシャイン・クエザロ500) 時間暴露後の光沢保持率	92%	91%	91%

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**